

**METHOD FOR SYNTHESIZING HIGH PRESSURE PHASE SUBSTANCE**

**Publication number:** JP6072797 (A)

**Publication date:** 1994-03-15

**Inventor(s):** CHIKUNO TAKASHI; IMAI TAKAHIRO; FUJIMORI NAOHARU +

**Applicant(s):** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES +

**Classification:**

- international: **C30B29/04; C30B29/38; C30B29/04; C30B29/10;** (IPC1-7): C30B29/04; C30B29/38

- European:

**Application number:** JP19920224316 19920824

**Priority number(s):** JP19920224316 19920824

**Abstract of JP 6072797 (A)**

**PURPOSE:**To provide a method for synthesizing a high pressure phase substance by which epitaxial growth can be maintained for a long time and a homogeneous large-sized single crystalline layer can be grown. **CONSTITUTION:**When a crystalline layer of a high pressure phase substance whose equilibrium state at 25 deg.C is within a pressure region of  $\geq 1,000$ atm is grown from a vapor phase, prescribed vapor phase conditions are first set and the crystalline layer is epitaxial-grown under the prescribed vapor phase conditions on the surface of a substrate whose surface is a crystal face on which the rate of growth of the high pressure phase substance is max. under the prescribed vapor phase conditions.

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-72797

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月15日

|                          |      |         |     |        |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| C 3 0 B 29/04            | P    | 7821-4G |     |        |
| 29/38                    | A    | 7821-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

|          |                     |         |  |
|----------|---------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-224316         | (71)出願人 | 000002130<br>住友電気工業株式会社<br>大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号   |
| (22)出願日  | 平成 4 年(1992) 8 月24日 | (72)発明者 | 築野 孝<br>兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友<br>電気工業株式会社伊丹製作所内  |
|          |                     | (72)発明者 | 今井 貴浩<br>兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友<br>電気工業株式会社伊丹製作所内 |
|          |                     | (72)発明者 | 藤森 直治<br>兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友<br>電気工業株式会社伊丹製作所内 |
|          |                     | (74)代理人 | 弁理士 深見 久郎 (外 3 名)                                  |

(54)【発明の名称】 高圧相物質の合成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、エピタキシャル成長を長時間維持でき、均質でかつ大型の単結晶層を成長することができる高圧相物質の合成方法を提供することである。

【構成】 本発明では、20℃での平衡状態の圧力領域が1000気圧以上である高圧相物質の結晶層を気相から成長させる方法について開示する。まず所定の気相条件を設定し、高圧相物質について、所定の気相条件下で成長速度が最大となる結晶面から表面が構成される基板を用いて、基板表面上に所定の気相条件下で高圧相物質の結晶層をエピタキシャル成長させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 25℃での平衡状態の圧力領域が1000気圧以上である高压相物質の結晶層を気相から成長させる方法であって、

所定の気相成長条件を設定し、前記高压相物質について、前記所定の気相条件下で成長速度が最大となる結晶面から表面が構成される基板を用いて、前記基板表面上に前記所定の気相条件下で前記高压相物質の結晶層をエピタキシャル成長させることを特徴とする、高压相物質の合成方法。

【請求項2】 前記高压相物質の結晶層としてダイヤモンド単結晶層を成長させる際に、前記基板として(110)±5°面を有するダイヤモンド単結晶を使用することを特徴とする、請求項1に記載の高压相物質の合成方法。

【請求項3】 前記高压相物質の結晶層として立方晶窒化ホウ素単結晶層を成長させる際に、前記基板として(111)±10°面を有する立方晶窒化ホウ素単結晶を使用することを特徴とする、請求項1に記載の高压相物質の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素などの高压相物質単結晶の合成方法に関し、特に切削工具、耐摩工具、半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる比較的大型の高压相物質結晶層の合成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド、立方晶窒化硼素(c-BN)を代表とする高压相物質は、高硬度、高熱伝導率、透明度などの数多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品等の材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。

【0003】高压相物質のうちダイヤモンドは、これまで知られている物質中で最高の硬度を示すこと、電気的には非常に良い絶縁体であること、熱伝導率が大きく、高温で銅の5倍程度の値を示すことなどの優れた性質を同時に有する。

【0004】またダイヤモンドは、赤外領域の一部を除いて、紫外、可視、赤外線の高い波長範囲にわたって光の透過性が良く、さらに不純物の添加により半導体となるなどの特質を有する。

【0005】これらの性質を利用して、工具表面へのコーティング、電子材料、特に高出力の半導体レーザに用いられるLSIなどの放熱板などへのダイヤモンドの応用が既に進められている。また、高温領域でも動作可能な高温半導体としてのダイヤモンドの応用も考えられている。

【0006】ダイヤモンドは過去には天然に産出するも

のが工業用に使用されていたが、現在では人工的に合成されたものが中心に用いられている。

【0007】また、立方晶窒化硼素(c-BN)は元来天然には産出しない。立方晶窒化硼素(c-BN)は、ダイヤモンドには劣るものの、Alの5倍程度の非常に高い熱伝導率と高硬度とを有している。さらに、鉄系材料は切削時に発生する熱によりダイヤモンドと反応するため、ダイヤモンドによる加工が難しいのに対し、立方晶窒化硼素はそのようなことはなく鉄系材料の加工に有効であるといった特徴もある。

【0008】また立方晶窒化硼素に期待される将来の用途として、その高い抵抗率と熱伝導率を利用し、LSIなどの電子素子の放熱基板として用いることが考えられる。また不純物の添加により半導体とすることが可能であると考えられる。これらのエレクトロニクス分野への立方晶窒化硼素の応用のためには、単結晶薄膜の形成技術が必要である。

【0009】高压相物質の結晶層は現在工業的にはすべてそれらが安定である数万気圧以上の圧力で合成されている。

【0010】現在、人工的にダイヤモンドを合成する方法として実現しているものに、超高压法と、気相合成法がある。超高压法ではダイヤモンドが安定状態を保つ超高压下で10c t以上のダイヤモンド単結晶が合成された事例が報告されている(たとえば「INDIAQUA No. 50, 1088, p. 126」参照)。

【0011】しかしながら、超高压法によるダイヤモンド単結晶の製造に用いられる超高压容器は非常に高価であり、また容器の内容積には制限がある。このため大面積のダイヤモンド単結晶を成長させることは非常に困難であり、単結晶ダイヤモンドを安価に供給できない原因となっている。

【0012】一方、従来から気相合成法を用いて比較的大面積のダイヤモンドが人工的に製造されてきたが、これらはすべて多結晶薄膜からなり数十μm以上の厚さを有する良質の単結晶ダイヤモンドは得られていない。

【0013】しかしながら、ダイヤモンドの用途の中で特に平滑な面を必要とする超精密工具や工学部品、半導体などに用いられる場合は、結晶方位に均一な単結晶ダイヤモンドを用いることが必要であった。そこで、従来から気相合成法による単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長する条件が検討されており、さらには気相合成法により大面積の単結晶ダイヤモンドを製造する方法が開発されてきた。

【0014】まず第1の成長方法としては、ヘテロエピタキシャル成長に基づく技術がある。すなわち、異種結晶基板上に高压相物質を気相合成法によりエピタキシャル成長させることで、大面積の単結晶を得ようというものである。たとえば、ダイヤモンドをヘテロエピタキシャル成長できる基板としては、これまでに立方晶窒化硼

10

20

30

40

50

素(c-BN) (111) (001)、Ni (111) (001) 等が報告されている。

【0015】しかしながら、Niについては連続膜が得られておらず、立方晶窒化硼素(c-BN)では大面積の単結晶基板を用意することが難しいという問題がある。また、異種結晶基板上でのヘテロエピタキシャル成長では、ダイヤモンドと基板との格子定数や熱膨張係数が異なるために、歪が発生しやすく欠陥の多い多結晶しか得られないという問題がある。

【0016】そこで、第2の成長方法としては、ホモエピタキシャル成長に基づく技術が検討されている。

【0017】たとえば、ダイヤモンドの場合では、高压合成法によって得られたmmオーダのダイヤモンド単結晶を方位を揃えて並べ基板とし、その基板表面上に一体の単結晶ダイヤモンドを得る方法(特開平2-131994号参照)、また砥粒として用いられるような数10~100 $\mu$ m程度の粒子を選択エッチングしたSi基板上に並べ、その上に単結晶ダイヤモンドを成長させる方法(M. W. Geis and H. I. Smith: Spring Meeting of Electrochemical Soc., Washington DC 1990)等がある。

【0018】このようにした方法では、気相合成法により成長する結晶層が基板に対してエピタキシャル成長を維持できれば、単結晶に近い粒界が微小角粒角のみとなる大面積薄膜層を得ることができる。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】一方、以上に述べてきた従来の方法では膜厚が厚くなるにつれて、完全なエピタキシャル成長を維持できなくなってくるのが問題であった。すなわち、結晶成長の間に方位のずれが起こってしまうわけである。この原因としては、二次的な核形成、双晶の生成等が考えられる。たとえば、ダイヤモンドのホモエピタキシャル成長において平坦な表面形態を与えるとされるのは(001)面での成長である(H. Shiomi: Japanese Journal of Applied Physics 28 1990)が、この上に厚くホモエピタキシャル成長させると、次第に双晶などに起因する異常結晶成長が支配的になってしまう。

【0020】このように、単数もしくは複数のダイヤモンド基板から大型の単結晶ダイヤモンドもしくはそれに準ずるダイヤモンド単体を得る方法においては、長時間ホモエピタキシャル成長を維持できないことが大きな問題であった。

【0021】本発明は、上記のような従来の問題を解決するためになされたものであって、エピタキシャル成長を長時間維持でき、均質でかつ大型の単結晶層を成長することができる高压相物質の合成方法を提供することを目的としている。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、25℃での平

衡状態の圧力領域が1000気圧以上である高压相物質の結晶層を気相から成長させる方法に関する。

【0023】本発明の高压相物質の合成方法の特徴は、所定の気相成長条件を設定し、高压相物質について、所定の気相成長条件下で成長速度が最大となる結晶面から表面が構成される基板を用いて、基板表面上に所定の気相成長条件下で高压相物質の結晶層をエピタキシャル成長させる点である。

【0024】本発明においては高压相物質の結晶層をホモエピタキシャル成長させてもよく、またヘテロエピタキシャル成長させてもよい。また、本発明においては、高压相物質の単結晶の成長に用いられる基板は、高压相物質の単結晶が成長できる材料からなる基板であれば何であってもよい。

【0025】本発明において、方位がほぼ等しくなるように近接して配置された複数の高压相物質単結晶を基板として気相から高压相物質を成長させることもできる。この場合、接合面に多結晶成分を含むことなく、互いに均質の高压相物質と融合し全体として1個の大面積単結晶を得ることができる。

【0026】本発明に従って、たとえばダイヤモンド単結晶を合成させる場合には、気相成長面として(110)面が最大速度で形成されるような気相合成条件において、結晶面が(110) $\pm 5^\circ$ 面から表面が構成されるダイヤモンド基板を用いて、(110) $\pm 5^\circ$ 面上に、上記の気相合成条件においてダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させることが好ましい。

【0027】これは、ダイヤモンドの気相成長条件において、(110) $\pm 5^\circ$ 面が他の成長面よりも容易にかつ最も速い成長速度で結晶層を成長することができるからである。

【0028】また、本発明に従って、上述したように複数のダイヤモンド単結晶基板を並べて大面積のダイヤモンド単結晶を成長させる場合には、気相成長面として(110)が最大速度で形成されるような気相合成条件において、結晶面が(110) $\pm 5^\circ$ 面から表面が構成されるダイヤモンド単結晶基板を複数用いて、(110) $\pm 5^\circ$ 面上に上記の気相合成条件においてダイヤモンド単結晶をホモエピタキシャル成長させることが好ましい。また、隣り合うダイヤモンド単結晶基板に対して各結晶方位が相互になす角を $5^\circ$ 以内とし、かつその間隔を100 $\mu$ m以内となるように設定することが好ましい。

【0029】しかしながら、本発明に従ってダイヤモンド単結晶を合成させる場合、成長面は(110) $\pm 5^\circ$ にのみ限定されるのではなく、たとえば本発明において気相合成条件がメタン・水素系でのフィラメントCVD法においてメタンの濃度が5%以下であるような場合には、成長面を(111)面に設定することが好ましく、また気相成長がメタン濃度が4%以上となるマイクロ波

プラズマCVD法による場合には、成長面を(001)面に設定することが好ましい。

【0030】また、本発明に従って、たとえば立方晶窒化硼素を合成させる場合には、気相成長面として(111)面が最大速度で形成されるような気相合成条件において、結晶面が(111)±10°面から表面が構成される立方晶窒化硼素を用いて、(111)±10°面上に、上記の気相合成条件において立方晶窒化硼素をホモエピタキシャル成長させることが好ましい。

【0031】これは、立方晶窒化硼素の気相成長条件において、(111)±10°面が他の成長面よりも容易にかつ最も速い成長速度で結晶層を成長することができるからである。

【0032】また、本発明に従って、上述したように複数の立方晶窒化硼素単結晶基板を並べて大面積の立方晶窒化硼素単結晶を成長させる場合には、気相成長面として(111)面が最大速度で形成されるような気相合成条件において、結晶面が(111)±10°面から表面が構成される立方晶窒化硼素単結晶基板を複数用いて、(111)±10°面上に、上記の気相合成条件において立方晶窒化硼素単結晶をホモエピタキシャル成長させることが好ましい。また、隣り合う立方晶窒化硼素単結晶基板に対して、各結晶方位が相互になす角を5°以内とし、かつその間隔を100μm以内となるように設定することが好ましい。

【0033】本発明において、気相合成法としては公知のプラズマCVD法、フィラメントCVD法、火炎法等のいずれの方法を用いることができ、いずれの方法を用いても合成方法には依存せず等しい効果が発揮される。

【0034】

【作用】本発明に従う高圧相物質の合成方法について、図1～図6を参照してその作用機構を説明する。

【0035】本発明の高圧相物質の合成方法では、気相合成による高圧相物質のエピタキシャル成長において、まず所定の気相成長条件を設定し、所定の高圧相物質について、設定した所定の気相条件下で成長速度が最大となる結晶面から表面が構成される基板を用いて、薄膜結晶層をエピタキシャル成長させる。

【0036】本発明では、図4に示すように所定の気相成長下で所定の高圧相物質をエピタキシャル成長中、単結晶2からなる基板1表面上に何らかの原因により結晶成長方位以外の方位を向いた領域aが一部形成されたとしても、所定の気相条件下で成長速度が最大となる結晶面から表面が構成される基板を用いているので、図5に示すように結晶成長方位以外の方位を向いた領域aの成長速度が基板を構成する表面の結晶面の成長速度を上回することは決してない。

【0037】この結果、結晶成長方位以外の方位を向いた領域aは、結局結晶成長方位に成長する、成長速度が最も速いエピタキシャル結晶層3内に取込まれ、それ以

上大きく成長することはない。

【0038】このため、従来のように図1に示した、所定の気相条件下で成長速度が最大となる結晶面から表面が構成されない基板を用いた場合のように、基板1表面上に何らかの原因により結晶成長方位以外の方向を向いた領域bが一部形成され、その領域bが本来の結晶成長方位よりも速い速度で成長し(図2)、図3に示すように異常結晶成長が支配的になってしまうようなことはほとんどない。

10 【0039】したがって、本発明の高圧相物質の合成方法では、二次的な核形成、双晶の成長等による異常結晶成長がおこりにくく、多結晶化の進行を大幅に抑制することができるようになる。このように、安定的に単結晶あるいは単結晶に非常に近い単体からなる高圧相物質が安定的に成長されることで、ホモエピタキシャル成長が長時間維持される。

【0040】

【実施例】

実施例1

20 本実施例においては、超高圧法により人工合成されたN含有量が5ppm以上の、いわゆるIp型ダイヤモンド単結晶からダイヤモンド単結晶基板を用意した。

【0041】(110)面が成長面となるように、縦4mm、横3mm、厚さ0.3mmのサイズに成形、研磨した(110)基板と、(001)面が成長面となるように、縦4mm、横4mm、厚さ0.3mmのサイズに成形、研磨した(001)基板をそれぞれ5個ずつ用意した。電子線回折により、いずれの基板も面方位のずれが1°以下であることを確認した。

30 【0042】このようにして用意したダイヤモンド単結晶基板上に公知のマイクロ波プラズマCVD法によって、水素(H<sub>2</sub>)に対するメタンガス(CH<sub>4</sub>)のモル比が1.5%となるように水素およびメタンガスを供給して、ガス圧力60Torr、基板温度870℃の条件下でダイヤモンドの成長を400時間かけて行なった。

【0043】ダイヤモンドの成長を終えた後基板をそれぞれ取出して調べたところ、(110)基板上には780±20μmの厚さのダイヤモンド層が成長していた。この(110)基板上に成長していたダイヤモンド層はいずれも単結晶を維持していることが認められた。成長した結晶層が単結晶になっているか否かの判断は、X線回折法を用いて調べた。

【0044】これに対して、(001)基板上には400±10μmの厚さのダイヤモンド層が成長していた。しかし、この(001)基板上に成長していたダイヤモンド層ではいずれも(111)双晶による多結晶化が起こっていることが認められた。

【0045】実施例2

本実施例においては、実施例1と同様に、超高圧法により人工合成されたN含有量が5ppm以上の、いわゆる

I p型ダイヤモンド単結晶からダイヤモンド単結晶基板を用意した。(110)面が成長面となるように、縦4mm、横3mm、厚さ0.3mmのサイズに成形、研磨した(110)基板と、(001)面が成長面となるように、縦4mm、横4mm、厚さ0.3mmのサイズに成形、研磨した(001)基板をそれぞれ2個ずつ用意した。

【0046】(110)基板、(001)基板をそれぞれ2個ずつ方位を揃えて接するように並べ、気相合成用の基板として用いるものとした。電子線回折を利用した測定法を用いて、並べた2個の基板の面方位同士のずれを調べたところ、(110)基板では1.3°、(001)基板では0.8°であった。

【0047】このようにして準備した2種類の基板上に公知のマイクロ波プラズマCVD法によって、水素(H<sub>2</sub>)に対するメタンガス(CH<sub>4</sub>)のモル比が1.5%となるように水素およびメタンガスを供給して、ガス圧力60 Torr、基板温度870℃の条件下でダイヤモンドの成長を300時間かけて行なった。

【0048】ダイヤモンドの成長を終えた後基板をそれぞれ取出して観察したところ、2個の(110)基板上には一体的に約600μmの厚さのダイヤモンド層が成長していた。(110)基板を用いた場合には各基板に成長した単結晶がきれいに接合しているのがX線回折により確認された。

【0049】これに対して、2個の(001)基板上には一体的に約310μmの厚さのダイヤモンド層が成長していた。しかし、(001)基板を用いた場合には各基板から成長した結晶の境界部分が特に多結晶化しているのがX線回折により確認された。

【0050】実施例1および実施例2の結果から明らかに、マイクロ波プラズマCVD法によって、水素に対するメタンガスのモル比が1.5%になるように水素およびメタンガスを供給し、ガス圧力を60 Torr、基板温度を870℃とした成長条件下では、(110)面を成長面とする(110)基板を用いれば、(001)面を成長面とする(001)基板を用いるのに比べて、結晶成長速度が速くかつ良質の単結晶あるいは単結晶に非常に近い単体のダイヤモンド薄膜層を得ることができる。

【0051】このようにして得られたダイヤモンド単結晶層を板状に成形、研磨して単結晶基板とし、複数の単結晶基板を成長面を揃えて配置し、上記実施例2と同様の成長条件下において気相合成を行なえば、さらに大面積でかつ結晶方位のばらつきの少ない大型のダイヤモンド

単結晶層を得ることができる。

【0052】また、本発明を用いれば、上記の実施例のように成長させたダイヤモンド単結晶に、BやN等の不純物を均一に含有させ半導体を得ることも可能となる。

【0053】本実施例は高压相物質として代表的なダイヤモンドを用いた典型的な例を示すものであって、本発明を何ら限定するものではない。本発明は、立方晶窒化硼素等の他の高压相物質の気相合成にも十分応用することができる。

【0054】また、本発明は、さらに高压相物質のヘテロエピタキシャル成長による気相合成においても応用することが可能である。たとえば、Ni、Cu、炭化珪素等の材料からなる基板を用いてダイヤモンド単結晶をヘテロエピタキシャル成長させることができる。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、均質で大型かつ大面積の高压相物質の単結晶を容易に得ることができる。本発明では、高压相物質の成長を気相合成により行なうので、BやN等の種々の不純物を容易に含有させることができる種々のドーピングが可能となる。したがって、本発明の合成方法により得られるダイヤモンド等をはじめとする高压相物質の単結晶を、精密工具刃先、耐摩工具、耐熱工具、半導体基材、放熱基板、高压相半導体材料、光学材料、音響振動板等に幅広い用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の高压相物質の合成方法に従うエピタキシャル成長の第1の工程を示す図である。

【図2】従来の高压相物質の合成方法に従うエピタキシャル成長の第2の工程を示す図である。

【図3】従来の高压相物質の合成方法に従うエピタキシャル成長の第3の工程を示す図である。

【図4】本発明に基づく高压相物質の合成方法に従うエピタキシャル成長の第1の工程を示す図である。

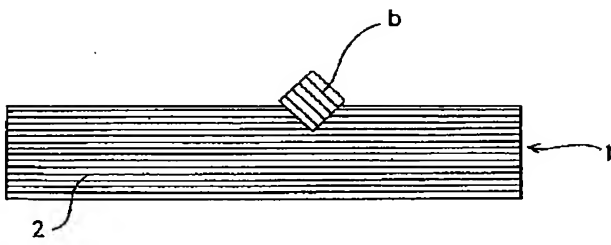
【図5】本発明に基づく高压相物質の合成方法に従うエピタキシャル成長の第2の工程を示す図である。

【図6】本発明に基づく高压相物質の合成方法に従うエピタキシャル成長の第3の工程を示す図である。

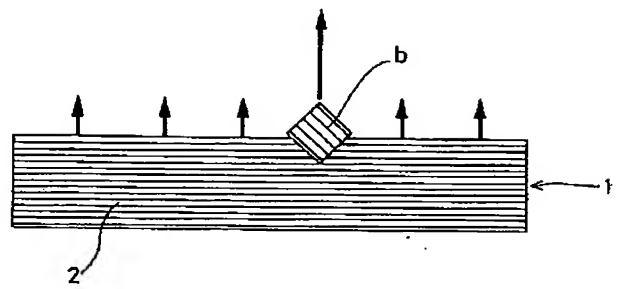
【符号の説明】

- 1 基板
  - 2 単結晶
  - 3 エピタキシャル結晶層
  - a, b 結晶方位以外の方位を向いた領域
- なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

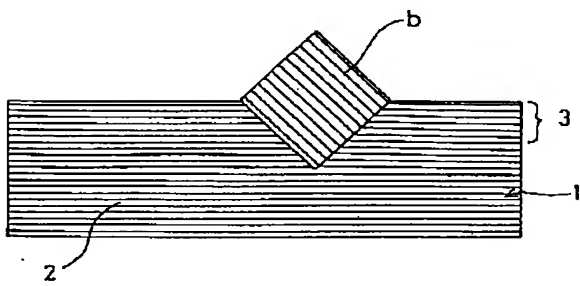
【図1】



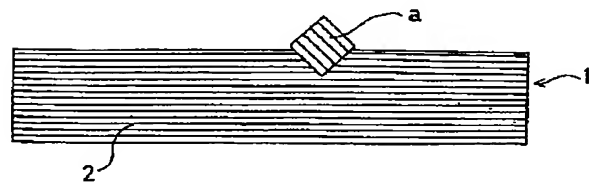
【図2】



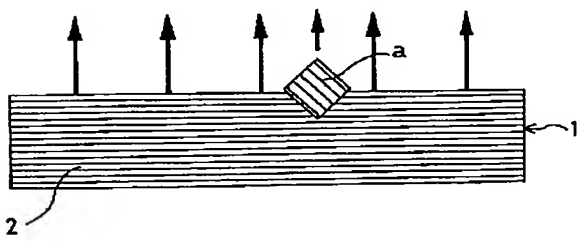
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

